

[Patent] 2003-166685

[Reception date] November 7, 2007

[Title of Document] Presentation of Information to JPO

[Filing date] November 7, 2007

[Recipient] Director-General of the Patent Office

[Case identification]

[Application number] Japanese Patent Application No. 2003-166685

[Filer]

[Domicile or residence] Omitted

[Name or title] Omitted

[Publications submitted] [1] Japanese Patent Application Laid-Open No. 2003-034538

[Reason for filing]

(12) Japanese Patent Publication

(11) Japanese Patent Publication Number: 2003-34538

(21) Application Number: 2002-138827

(22) Application Date: May 17, 2002

(71) Applicant: Mitsubishi Kagaku Kabushiki kaisha

(72) Inventor: Kazuhiro Kikuchi

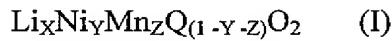
(73) Inventor: Chyouda Nei

(54) Title of Invention: Method for making lithium nickel manganese complex oxide

[0029] The atmosphere during baking is usually an oxygen-containing gas such as air. The baking apparatus may be a known one such as a box furnace, a tubular furnace, a tunnel furnace, or a rotary kiln. The lithium nickel manganese complex oxide produced according to the present invention is expressed by the general formula (I), and has a layered structure.

[0030]

[Chemical Formula 2]



wherein in the chemical formula (I), X is a value within a range of $0 < X \leq 1.2$, preferably $0 < X \leq 1.1$. If X is beyond the range, the crystal structure may be destabilized, or the battery volume of the resultant lithium secondary battery may decrease. Y and Z are values which satisfy $0.5 \leq Y + Z \leq 1$, and $0.7 \leq Y/Z \leq 9$. If the relative proportion of manganese increases, synthesis of a single-phase lithium nickel manganese complex oxide becomes difficult.

[0032] Q represents at least one selected from the group consisting of Al, Co, Fe, Mg, and Ca. Among them Al, Co, and Mg are preferable, and Al and Co are more

preferable. Al, Co, and Mg readily dissolve in $\text{LiNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ($0.7 \leq \text{Ni/Mn} \leq 9$) to form a single-phase lithium nickel manganese complex oxide. When Al or Co is used, the lithium secondary battery containing the resultant lithium nickel manganese complex oxide as the cathode active material exhibits high-performance battery properties, in particular, achieves favorable performance in maintenance of the discharge capacity after repeated charge and discharge. In the composition expressed by the general formula (I), the ratio of oxygen may be slightly varied.

[0033] The average primary particle diameter of the lithium nickel manganese complex oxide is usually $0.01 \mu\text{m}$ or more, preferably $0.02 \mu\text{m}$ or more, and even more preferably $0.1 \mu\text{m}$ or more, and usually $30 \mu\text{m}$ or less, preferably $5 \mu\text{m}$ or less, and even more preferably $2 \mu\text{m}$ or less. The average secondary particle diameter is usually $1 \mu\text{m}$ or more, preferably $4 \mu\text{m}$ or more, usually $50 \mu\text{m}$ or less, and preferably $40 \mu\text{m}$ or less. The specific surface area of the lithium nickel manganese complex oxide as measured by the BET method is $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$ or more and $8.0 \text{ m}^2/\text{g}$ or less, and preferably $0.2 \text{ m}^2/\text{g}$ or more and $6.0 \text{ m}^2/\text{g}$ or less. The primary particle size can be controlled by, for example, changing the baking temperature or baking time. The primary particle diameter increases as the increase of the baking temperature or baking time. The secondary particle diameter can be controlled by, for example, changing the spray conditions such as the gas-liquid ratio during spray drying. The specific surface area can be controlled by changing the primary and/or secondary particle diameter. The specific surface decreases as the increase of the primary and/or secondary particle diameter. In general, if the specific surface area is too small, the primary particles are so large that the resultant battery has unfavorable properties. On the other hand, if the specific surface area is too large, making of an electrode composing a lithium secondary battery becomes difficult. The appropriate range of the specific surface area varies depending on the composition ratio of the lithium nickel manganese complex oxide. For example, when nickel and manganese in the general formula (I) are at equal rate,

the specific surface area is usually 1 m²/g or more, preferably 2 m²/g or more, and usually 8.0 m²/g or less, preferably 6.0 m²/g or less. In cases where cobalt is introduced as a substituent metal element to make the atomic ratio Y : Z : (1 - Y - Z) = 0.65 : 0.15 : 0.20, the specific surface area is usually 0.1 m²/g or more, preferably 0.2 m²/g or more, and usually 1.0 m²/g or less, preferably 0.8 m²/g or less. In cases where cobalt is introduced as a substituent metal element, the above-described atomic ratio is preferable. More specifically, the values are preferably 1 ≤ Y/Z ≤ 7 and 0 < (1 - Y - Z) ≤ 0.3, particularly preferably 2 ≤ Y/Z ≤ 5 and 0.1 ≤ (1 - Y - Z) ≤ 0.25. The powder packing density is usually 0.5 g/cc or more, preferably 0.6 g/cc or more, and even more preferably 0.8 g/cc or more in terms of tap density (after 200 times of tapping). The higher the powder packing density, the higher the energy density per unit volume of the battery containing the powder as the cathode active material. In practice, the powder packing density is 3.0 g/cc or less, and usually 2.5 g/cc or less.

[0043]

[Examples] The present invention is illustrated below with reference to the following examples, but the present invention is not limited to the following examples without departing from the scope of the invention.

Example 1

LiOH·H₂O, Ni(OH)₂, and Mn₂O₃ were mixed at an atomic ratio of Li : Ni : Mn = 1.05 : 0.50 : 0.50. Pure water was added to the mixture to make a slurry having a solid content of 12.5% by weight. The slurry was pulverized under stirring using a circulating medium-stirring type wet mill (DYNO mill KDL-A, manufactured by Shinmaru Enterprises Corporation) until the average particle diameter of the solids in the slurry reduced to 0.30 μm. The slurry was pulverized in a 300-mL pot for 6 hours. The initial viscosity of the slurry was 1510 mPa·s as measured by a BM type viscometer manufactured by Tokimec Inc.

[0044] The slurry was spray-dried using a two-fluid nozzle spray-dryer (L-8 type

spray dryer, manufactured by Ohkawara Kakohki Co., Ltd.). The drying gas was air, the flow rate of the drying gas was 45 m³/min, and the drying gas inlet temperature was 90°C. The granules obtained by the spray drying were baked in air at 900°C for 10 hours, and thus a lithium nickel manganese complex oxide having an atomic ratio of the charges.

[0052] Example 4

A lithium nickel manganese complex oxide was obtained in the same manner as Example 1, except that LiOH·H₂O, Ni(OH)₂, Mn₂O₃, and Co(OH)₂ were mixed at an atomic ratio of Li : Ni : Mn : Co = 1.05 : 0.45 : 0.45 : 0.10.

[0053] The initial viscosity of the slurry was 820 mPa·s. The obtained complex oxide was composed of almost spherical particles having an average particle diameter of 5.8 μm, and the maximum particle diameter of 15 μm. The lithium nickel manganese complex oxide had a rhombohedral layered structure as determined by powder X-Ray diffraction. The powder packing density (tap density) after 200 times of tapping was 1.0 g/cc, and the specific surface area as measured by the BET method was 3.4 m²/g.

[特許]2003-166685

[受付日]平成19.11.07

19.12.13

受付
日付

【書類名】 刊行物等提出書
 【提出日】 平成19年11月 7日
 【あて先】 特許庁長官殿
 【事件の表示】
 【出願番号】 特願2003-166685
 【提出者】
 【住所又は居所】 省略
 【氏名又は名称】 省略
 【提出する刊行物等】
 【提出の理由】

Please refer to
the attached
English translation.

[1] 特開2003-034538号公報

(1) 本願補正後の発明の特許性について (I-1) 本願補正後の請求項1ないし請求項6に記載の発明は何れも、本願出願日より前に公開された刊行物[1]に記載された発明と同一であり、特許法第29条第1項第3号により特許を受けることができないものであります(特許法第49条第2号)。 (I-2) 本願補正後の請求項1ないし請求項6に記載の発明は何れも、少なくとも刊行物[1]の記載から進歩性を否定されるべきものであり、特許法第29条第2項により特許を受けることができないものであります(特許法49条第2号)。 (2) 補正後の本願発明について 本願は、拒絶理由通知に対して、2007年5月25日に手続補正書が提出されています。以下、本願の請求項は、上記補正後の請求項を指すものとします。

(I) 本願の請求項1に記載の発明(以下、「請求項1発明」という)は、「(a) 複数個の一次粒子が凝集して二次粒子を形成し、(b) 該二次粒子の断面において前記一次粒子同士が結合している長さが前記一次粒子の前記断面における全周の長さに対して10~70%であり、(c) 前記二次粒子がLi_aMn_xNi_yCo_zで表され、 $1 \leq a \leq 1.2$ 、 $0 \leq x \leq 0.65$ 、 $0.35 \leq y < 0.5$ 、 $0 \leq z \leq 0.65$ 及び $x+y+z=1$ 」

(d) 複合酸化物の結晶からなることを特徴とする正極材料。」です。そして、請求項1発明によると、粒子構造を改善した層状構造の結晶を有する正極材料を用いたリチウム二次電池の低温における放電レート特性及び電池容量の優れた正極材料を提供できるというものです(本願明細書中、段落番号(0041))。

(II) 本願の請求項2に記載の発明(以下、「請求項2発明」という)は、「請求項1において、前記二次粒子の断面において前記一次粒子同士が結合している長さが前記一次粒子の前記断面における全周の長さに対して50~70%であることを特徴とする正極材料。」です。これは、請求項1発明における一次粒子同士が結合している長さを更に限定したもので、発明の効果は請求項1発明と同じです。

(III) 本願の請求項3に記載の発明(以下、「請求項3発明」という)は、「請求項1において、前記一次粒子の平均粒径が0.2~10μmであることを特徴とする正極材料。」です。そして、請求項3発明によると、二次粒子を構成する一次粒子の粒径を限定することで、室温での放電容量を維持し、導電ネットワークが得られ、低温特性の低下を少なくすることができるというものです(本願明細書中、段落番号(0013))。

(IV) 本願の請求項4に記載の発明(以下、「請求項4発明」という)は、「請求項1において、前記二次粒子が前記Li、Ni、Mn及びCoを含む前記複合酸化物の層構造を有する結晶からなることを特徴とする正極材料

。」です。(V)本願の請求項5に記載の発明(以下、「請求項5発明」という)は、「請求項1において、前記二次粒子の粒径が5~30μmであることを特徴とする正極材料。」です。これは、請求項1発明における二次粒子の粒径を限定したものです。(VI)本願の請求項6に記載の発明(以下、「請求項6発明」という)は、「請求項1に記載の正極材料を有する正極と、負極と、非水電解液とを有することを特徴とするリチウム二次電池。」です。そして、請求項6発明によると、請求項1発明の正極材料を用いて、高出力、高エネルギー密度を有する非水系リチウム二次電池を提供できるというものです(本願明細書中、段落番号(0041))。(3)本願発明と提出する刊行物記載事項との比較 (I)請求項1発明について (A)請求項1発明は、上記の通りです。(イ)すなわち、「(a)複数個の一次粒子が凝集して二次粒子を形成し、(b)該二次粒子の断面において前記一次粒子同士が結合している長さが前記一次粒子の前記断面における全周の長さに対して10~70%であり、(c)前記二次粒子がLi_aMn_xNi_yCo_zO₂で表され、1≤a≤1.2、0≤x≤0.65、0.35≤y<0.5、0≤z≤0.65及びx+y+z=1の(d)複合酸化物の結晶からなることを特徴とする正極材料。」です。(ロ)また、出願人は、平成19年5月25日付けの意見書において、「特に、本願発明において、重要な点は、原料粉末を硬いセラミックス製のボールを用いてボールミルによって一例として20時間という長時間の粉碎、混合を行うことにより、それにより、より微細な粒子が多数集まった造粒粉を形成し、焼成することによって一次粒子径が0.2~10μmと微細な多数の一次粒子が結合した二次粒子が形成されるため、その結果、本願発明の二次粒子の断面において一次粒子同士が結合している長さが一次粒子の断面における全周の長さに対して10~70%が得られるものです。」と主張しています(意見書中、第3頁、第6~12行)。更に、「...より微細な粒子が多数集まった造粒粉を形成することになり、それが焼成された場合、小さな一次粒子同士が結合して小さな二次粒子が形成されることなり、その後の解碎においては焼成された後の解碎には殆どの二次粒子そのものの解碎となるため、その二次粒子内には多数の小さな一次粒子を有し、所定の粒径の二次粒子を形成するためには小さな解碎力で解碎されると共に、前述の断面構造を有する粒子構造が得られるものです。」とも主張しています(意見書中、第3頁、第16~21行)。(ハ)つまり、請求項1発明の要件(b)を満たす正極材料は、「より微細な粒子が多数集まった造粒粉を形成し、焼成することによって、一次粒子径が0.2~10μmと微細な多数の一次粒子が結合した二次粒子が形成」することによって得られることになります。従って、このような調製法の複合酸化物(正極材料)が記載されていれば、パラメータの数値範囲(10~70%)が文言として記載されていなくても、そこには、請求項1発明の要件(b)を満たす複合酸化物(正極材料)が記載されていることになります。(B)一方、刊行物[1]には以下の記載があります。(a)請求項1発明の要件(a)について(イ)刊行物[1]記載のリチウムニッケルマンガン複合酸化物は、一次粒子及び二次粒子により形成され

ています（刊行物〔1〕明細書中、段落番号（0033））。よって、刊行物〔1〕記載の複合酸化物は要件（a）を満たします。（b）請求項1発明の要件（b）について（イ）刊行物〔1〕中、実施例4には、リチウムニッケルマンガン複合酸化物の記載があり、その調製方法は、刊行物〔1〕の実施例1と同様に、循環式媒体攪拌型湿式粉碎機を用いて、6時間、スラリー中の固形分の平均粒子径が0.30μmになるまで粉碎し、その後噴霧乾燥、焼成するというものです（刊行物〔1〕中、段落番号（0043）第9～13行、（0044）、（0052））。

（ロ）すなわち、刊行物〔1〕の実施例4記載の複合酸化物は、平均粒径が0.30μmになるまで粉碎した後に焼成しているため、上記の意見書の主張である、「より微細な粒子が多数集まつた造粒粉を形成することになり、それが焼成された場合、小さな一次粒子同士が結合して小さな二次粒子が形成されることとなり、・・・」に該当すると考えられます。更に、上記複合酸化物は、平均粒径が0.30μmになるまで粉碎した後に焼成しています。この平均粒径は、出願人の主張である粒子径が0.2～1.0μmの範囲内であり、しかもその下限に近いことから、範囲内でもより微細な一次粒子が凝集して二次粒子を形成していることになり、より確実に要件（b）を満たすと考えられます。従って、刊行物〔1〕の実施例4記載の複合酸化物は、要件（b）を満たし、「一次粒子同士が結合している長さが前記一次粒子の断面における全周の長さに対して10～70%」であると推認されます。

（ハ）よって、要件（b）を満たすものの調製方法であるとする上記出願人の意見書を参照すれば、刊行物〔1〕の実施例4に記載の上記複合酸化物は、その調製方法、一次粒子の平均粒径から、要件（b）を満たすものと考えられます。（c）請求項1発明の要件（c）について（イ）刊行物〔1〕中、実施例4には、原子比がLi:Ni:Mn:Co=1.05:0.45:0.45:0.10であるリチウムニッケルマンガン複合酸化物の記載があります（刊行物〔1〕明細書中、段落番号（0052））。（ロ）上記複合酸化物の原子比は、請求項1発明の要件（c）において、 $a = 1.05$ $x = 0.45$ $y = 0.45$ $z = 0.10$ $x + y + z = 1$ としたものです。（ハ）よって、刊行物〔1〕記載の複合酸化物は要件（c）を満たします。（d）請求項1発明の要件（d）について（イ）刊行物〔1〕記載のリチウムニッケルマンガン複合酸化物は、リチウム二次電池の正極活物質であり、本願発明の正極材料であるのは明らかです（刊行物〔1〕請求項13）。（ロ）よって、刊行物〔1〕記載の複合酸化物は要件（d）を満たします。（e）以上より、上記刊行物〔1〕記載の発明は、請求項1発明の要件（a）～（d）の全てを満たし、請求項1発明と同一であることは明らかです。

（C）従って、以上より、請求項1発明は、刊行物〔1〕に記載された発明と同一であり新規性がありません。（D）また、請求項1発明の効果である、リチウム二次電池の低温における放電レート特性や電池容量を向上させることは、誰でもが課題としているものですから、少なくとも請求項1発明は、刊行物〔1〕に記載された発明を基にすれば、当業者であれば容易に想到できるものです。よって、請求項1発明は、少なくとも進歩性が否定されるべきものです。（II）請求項2発明について（

A) 請求項2発明は、「請求項1において、前記二次粒子の断面において前記一次粒子同士が結合している長さが前記一次粒子の前記断面における全周の長さに対して50～70%であることを特徴とする正極材料。」です。(B)一方、刊行物〔1〕には以下の記載があります。すなわち、刊行物〔1〕中、実施例4には、請求項1発明と実質同一の正極材料についての記載があるのは、上記した通りです。つまり、請求項1発明をサポートしている本願実施例1と刊行物〔1〕実施例4とは、組成比が若干異なるものの調製されたものは実質同一であると考えられます。

よって、上記した意見書での出願人の主張を参照すれば、刊行物〔1〕の実施例4の複合酸化物も「二次粒子の断面において一次粒子同士が結合している長さが一次粒子の断面における全周の長さに対して50～70%」であると推認できます。(C)よって、請求項2発明は、刊行物〔1〕に記載された発明と同一であり新規性がありません。(D)また、請求項2発明は、刊行物〔1〕に記載された発明から、少なくとも進歩性を否定されるべきものです。

(I I I) 請求項3発明について(A) 請求項3発明は、「請求項1において、前記一次粒子の平均粒径が0.2～10μmであることを特徴とする正極材料。」です。

(B)一方、刊行物〔1〕には以下の記載があります。(イ)すなわち、刊行物〔1〕明細書中には、「リチウムニッケルマンガン複合酸化物は、平均1次粒径としては、通常0.01μm以上、好ましくは0.02μm以上、更に好ましくは0.1μm以上であり、通常30μm以下、好ましくは5μm以下、更に好ましくは2μm以下である。」と記載されています(刊行物〔1〕明細書中、段落番号(0033))。ここで、刊行物〔1〕と本願とは粒径の測定方法が異なりますが、刊行物〔1〕記載の複合酸化物の平均1次粒径は、少なくとも、請求項3発明の要件である0.2～10μmであることは明らかです。(C)よって、請求項3発明は、刊行物〔1〕に記載された発明と同一であり新規性がありません。

(D)また、請求項3発明は、刊行物〔1〕に記載された発明から、少なくとも進歩性を否定されるべきものです。

(I V) 請求項4発明について(A) 請求項4発明は、「請求項1において、前記二次粒子が前記Li、Ni、Mn及びCoを含む前記複合酸化物の層構造を有する結晶からなることを特徴とする正極材料。」です。(B)一方、刊行物〔1〕には以下の記載があります。すなわち、刊行物〔1〕中、実施例4は、原子比がLi:Ni:Mn:Co=1.05:0.45:0.45:0.10であるリチウムニッケルマンガン複合酸化物です。また、刊行物〔1〕記載の発明で製造されるリチウムニッケルマンガン複合酸化物は、層状構造を有しています(刊行物〔1〕中、段落番号(0029)第6行、(0052))。

(C)よって、請求項4発明は、刊行物〔1〕に記載された発明と同一であり新規性がありません。(D)また、請求項4発明は、刊行物〔1〕に記載された発明から、少なくとも進歩性を否定されるべきものです。

(V) 請求項5発明について(A) 請求項5発明は、「請求項1において、前記二次粒子の粒径が5～30μmであることを特徴とする正極材料。」です。(B)一方、刊行物〔1〕には以下の記載があります。すなわち、刊行物〔1〕明細書中には、「リチウムニッケルマンガン複合

酸化物は、平均2次粒径としては、通常 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上、好ましくは $4\text{ }\mu\text{m}$ 以上であり、通常 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $40\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。」と記載されています（刊行物〔1〕中、段落番号（033）第5～8行）。ここで、刊行物〔1〕と本願とは粒径の測定方法は異なりますが、刊行物〔1〕記載の複合酸化物の平均2次粒径は、少なくとも請求項5発明の要件である $5\sim30\text{ }\mu\text{m}$ であることは明らかです。（C）よって、請求項5発明は、刊行物〔1〕に記載された発明と同一であり新規性がありません。（D）また、請求項5発明は、刊行物〔1〕に記載された発明から、少なくとも進歩性を否定されるべきものです。（VI）請求項6発明について（A）請求項6発明は、「請求項1に記載の正極材料を有する正極と、負極と、非水電解液とを有することを特徴とするリチウム二次電池。」です。（B）一方、刊行物〔1〕には以下の記載があります。すなわち、刊行物〔1〕請求項13は、「請求項12に記載のリチウムニッケルマンガン複合酸化物を正極活性物質とするリチウム二次電池。」です。（C）よって、請求項6発明は、刊行物〔1〕に記載された発明と同一であり新規性がありません。（D）また、請求項6発明は、刊行物〔1〕に記載された発明から、少なくとも進歩性を否定されるべきものです。（4）結論 以上の通りですから、本願補正後の請求項1ないし請求項6に記載の発明は何れも、本願出願日より前に公開された刊行物〔1〕に記載された発明と同一であり、特許法第29条第1項第3号により特許を受けることができないものであります（特許法第49条第2号）。また、本願補正後の請求項1ないし請求項6に記載の発明は何れも、少なくとも刊行物〔1〕の記載から進歩性を否定されるべきものであり、特許法第29条第2項により特許を受けることができないものであります（特許法49条第2号）。